

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 14 September 2000 (14.09.00)	
International application No.: PCT/DE00/00765	Applicant's or agent's file reference: 98/34780-ISC
International filing date: 07 March 2000 (07.03.00)	Priority date: 11 March 1999 (11.03.99)
Applicant: WOLTER, Herbert et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

17 July 2000 (17.07.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

LEONHARD, OLGEMÖLLER, FRICKE
Postfach 10 09 57
80083 München
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 06 September 2001 (06.09.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 10962p/Peg	
International application No. PCT/DE00/00765	International filing date (day/month/year) 07 March 2000 (07.03.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FORDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V.
Leonrodstrasse 54
D-80636 München
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

After a partial assignment of rights the applicant in Box 1 has now be recorded as applicant for all designated States except AU, CA, US (National Patent) and PT, FI and ES (European Patent).

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Margret FOURNE-GODBERSEN

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

LEONHARD, OLGEMÖLLER, FRICKE
Postfach 10 09 57
80083 München
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 06 September 2001 (06.09.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 10962p/Peg	
International application No. PCT/DE00/00765	International filing date (day/month/year) 07 March 2000 (07.03.00)

1. The following indications appeared on record concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor	<input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. Leonrodstrasse 54 D-80636 München Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence
Name and Address WOLTER, Herbert Stauferring 78 97941 Tauberbischofsheim Germany and SCHMITZER, Siegfried Wolfhartsgasse 3 97070 Würzburg Germany	State of Nationality DE	State of Residence DE
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary: The applicant in Box 1. has assigned his rights to the persons indicated in Box 2. for the designations of AU and CA (National Patent) and PT, FI and ES (European Patent)		
4. A copy of this notification has been sent to:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned	
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Margret FOURNE-GODBERSEN
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

AUG 06 2001

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

LEONHARD, OLGEMÖLLER, FRICKE
Postfach 10 09 57
80083 München
ALLEMAGNE

RECEIVED

AUG 06 2002

TECH CENTER 1600/2900

Date of mailing (day/month/year) 06 September 2001 (06.09.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 10962p/Peg	
International application No. PCT/DE00/00765	International filing date (day/month/year) 07 March 2000 (07.03.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant ☐ the inventor ☒ the agent ☐ the common representative

Name and Address	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☒ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address LEONHARD, OLGEMÖLLER, FRICKE Postfach 10 09 57 80083 München Germany	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No. (+49) 89 260 41 47	
	Facsimile No. (+49) 89 260 48 10	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

Appointment of agent has been recorded.

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Margret FOURNE-GODBERSEN
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



2. März 2000

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :

C07F 7/12, 7/18, 7/10, C08G 77/20,
77/22, C08F 30/08

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/53612

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

14. September 2000 (14.09.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE00/00765

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. März 2000 (07.03.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 10 895.1

11. März 1999 (11.03.99)

DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

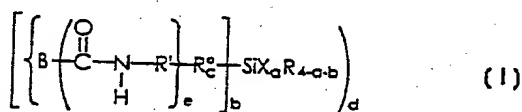
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUN-
HOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER
ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leon-
rodstrasse 54, D-80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLTER, Herbert
[DE/DE]; Staufering 78, D-97941 Tauberbischofsheim
(DE). SCHMITZER, Siegfried [DE/DE]; Wolfhartsgasse
3, D-97070 Würzburg (DE).

(54) Title: HYDROLYSABLE AND POLYMERISABLE SILANES

(54) Bezeichnung: HYDROLYSIERBARE UND POLYMERISIERBARE SILANE



(57) Abstract

The invention relates to hydrolysable and polymerisable silanes of formula (I), a method of preparing same and their use in the production of silicic acid (hetero)polycondensates and (hetero)polymers. The rests and indices have the following meanings: B = an organic rest with at least one C=C double bond; R = alkyl, alkenyl, aryl, alkylaryl or arylalkyl; R° = alkylene, alkenylene, arylene, alkylene-arylene or arylene-alkylene; R' = alkylene, alkenylene, arylene, alkylene-arylene or arylene-alkylene; X = hydrogen, halogen, hydroxy, alkoxy, acyloxy, alkyl carbonyl, alkoxy carbonyl or NR''₂, where R'' is hydrogen, alkyl or aryl; a = 1, 2 or 3; b = 1, 2 or 3, where a+b = 2, 3 or 4; c = 0 or 1; d = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 or 10; and e = 1, 2, 3 or 4, where e = 1 if c = 0.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft hydrolysierbare und polymerisierbare Silane der Formel (I), ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Kieselsäure(hetero)polykondensaten und (Hetero)Polymerisaten. Die Reste und Indices haben folgende Bedeutung: B = organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung; R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl; R° = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylenarylen oder Arylenalkylen; R' = Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylenarylen oder Arylenalkylen; X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR''₂, mit R'' gleich Wasserstoff, Alkyl oder Aryl; a = 1, 2 oder 3; b = 1, 2 oder 3, mit a + b = 2, 3 oder 4; c = 0 oder 1; d = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, oder 10; e = 1, 2, 3 oder 4, mit e = 1 für c = 0.

5

Hydrolysierbare und polymerisierbare Silane

Die Erfindung betrifft hydrolysierbare und polymerisierbare Silane, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Kieselsäurepoly-
10 kondensaten bzw. Kieselsäureheteropolykondensaten und zur Herstellung von Polymerisaten bzw. Heteropolymerisaten.

Hydrolysierbare, organisch modifizierte Silane finden eine breite Anwendung bei der Herstellung kratzfester Beschichtungen für die unterschiedlichsten Substrate,
15 für die Herstellung von Füllstoffen, von Klebe- und Dichtungsmassen oder von Formkörpern. Dabei werden diese Silane entweder alleine, in Mischungen oder in Gegenwart weiterer hydrolysierbarer und/oder kondensierbarer Komponenten hydrolytisch kondensiert, wobei die endgültige Härtung thermisch, photochemisch, oder redoxinduziert erfolgt.

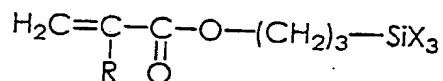
20

So sind z.B. aus der DE 3407087 C2 kratzfeste Beschichtungen bekannt, die durch hydrolytische Kondensation einer Mischung entstehen, die u.a. aus einer hydrolysierbaren Titan- oder Zirkon-Verbindung und aus einem hydrolysierbaren, organofunktionellen Silan $R'_m(R''Y)_nSiX_{(4-m-n)}$ besteht, wobei R' z.B. Alkyl oder Alkenyl ist, R''
25 z.B. Alkylen oder Alkenylen und X einen hydrolysierbaren Rest darstellt.

Aus der DE 3536716 A1 sind z.B. Klebe- und Dichtungsmassen bekannt, die erhalten worden sind durch hydrolytische Kondensation eines oder mehrerer Organosilane der allgemeinen Formel R_mSiX_{4-m} und gegebenenfalls einer oder mehrerer
30 der Komponenten SiX_4 und/oder $R_n(R''Y)_pSiX_{4-n-p}$, wobei R und R'' z.B. Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkenylaryl oder Arylalkenyl, X z.B. Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy oder Acyloxy bedeutet, und Y z.B. ein Halogen oder eine

gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Hydroxy-, Mercapto- oder Cyano-Gruppe darstellt.

Ferner sind handelsübliche Silane mit reaktiven Doppelbindungen bekannt, wie
5 z.B. (Meth)Acryloxy-Silane des folgenden Typs,



wobei R Wasserstoff oder Methyl bedeutet und X z.B. Halogen oder Alkoxy ist. Diese Silane sind hydrolysier- und polymerisierbar und können für die Herstellung der oben genannten Systeme eingesetzt werden. Sie bieten den großen Vorteil,
10 daß die resultierende Beschichtung, die resultierende Füll-, Klebe- oder Dichtungsmasse oder der resultierende Formkörper durch Polymerisation an den reaktiven Doppelbindungen thermisch, photochemisch oder redoxinduziert gehärtet werden kann.

- 15 Handelsübliche Silane mit reaktiven Doppelbindungen, wie z.B. die oben genannten (Meth)Acryloxy-Silane, stellen im allgemeinen monofunktionelle Verbindungen mit einer C=C-Doppelbindung dar und sind in der Regel niedermolekulare und somit vor der Si-X-Hydrolyse und Kondensation relativ flüchtige Verbindungen, die aufgrund der vorhandenen Acryl-Gruppe toxikologisch bedenklich sind.
20 Bei der Weiterverarbeitung durch Polymerisation oder modifizierte Funktionalisierung haben diese Silane ausserdem den Nachteil, dass aufgrund der Anwesenheit nur einer reaktiven C=C-Doppelbindung lediglich Kettenpolymere erhältlich sind und bei vorheriger Funktionalisierung diese für die organische Polymerisation notwendige C=C-Doppelbindung meist verloren geht. Ferner befindet sich zwischen
25 der Doppelbindung und dem zur Bildung eines anorganischen Netzwerkes befähigten Silicium in der Regel nur eine kurze Kette, so dass die mechanischen Eigenschaften (Flexibilität etc.) über die organischen Gruppen nur in engen Grenzen variierbar sind.
- 30 Aus der DE 4011044 C2 und der DE 4416857 C1 sind zwar hydrolysierbare und polymerisierbare Silane bekannt, die über mehr als eine reaktive C=C-Doppelbin-

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

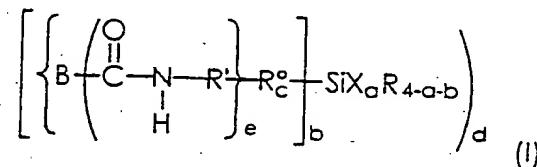
Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5 dung verfügen, und bei denen der Abstand zwischen der reaktiven Doppelbindung und dem zur Bildung eines anorganischen Netzwerks befähigten Silicium länger ist, aber es besteht immer noch Bedarf an einer Verbesserung, auch im Hinblick auf eine Funktionalisierung des Moleküls.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, neue, organisch modifizierte Silane bereit zu stellen, die hydrolysier- und polymerisierbar sind, die alleine, in Mischungen oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren oder polymerisierbaren Komponenten zu kratzfesten Beschichtungen, zu Füll-, Klebe-
 10 oder Dichtungsmassen, zu Formkörpern oder zu Einbettmaterialien verarbeitet werden können. Diese Silane sollen universell einsetzbar sein, und sie sollen in ein anorganisch-organisches Verbundsystem, d.h. in ein anorganisch-organisches Netzwerk eingebaut werden können. Ferner sollen diese Silane schnell und einfach, d.h. ohne aufwendigen Syntheseprozess herzustellen sein. Desweiteren soll
 15 der Abstand zwischen Silicium und reaktiver Doppelbindung beliebig einstellbar sein, und das Silan soll ausserdem über mehrere C=C-Doppelbindungen verfügen.

20 Gelöst wird diese Aufgabe durch hydrolysierbare und polymerisierbare Silane der allgemeinen Formel I,



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

25 B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit 2 bis 50 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer C=C-Doppelbindung, wobei die -CO-NH-Gruppe an ein Kohlenstoff-Atom des Restes B gebunden ist und B keine Norbornen-, Bicyclo[2.2.2]oct-2-en- oder 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-2-en-Gruppe enthält;

30 R = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder

Schwefel- und/oder Stickstoff-Atome enthalten können;

R^o = gegebenenfalls substituiertes Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylenarylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Stickstoff-Atome enthalten können;

5 R' = gegebenenfalls substituiertes Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylenarylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Stickstoff-Atome enthalten können,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR''_2 , mit R'' gleich Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

10 a = 1, 2 oder 3;

b = 1, 2 oder 3, mit $a+b$ = 2, 3 oder 4;

c = 0 oder 1;

d = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, oder 10;

e = 1, 2, 3 oder 4, mit $e=1$ für $c=0$.

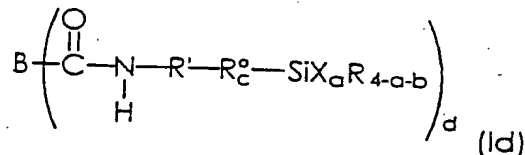
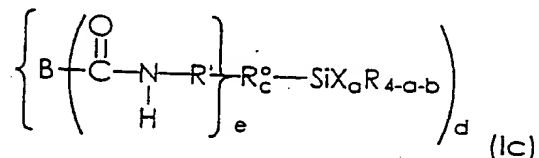
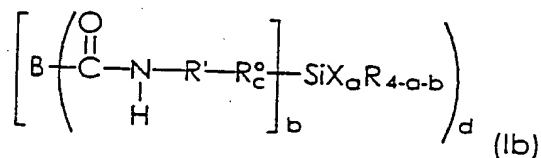
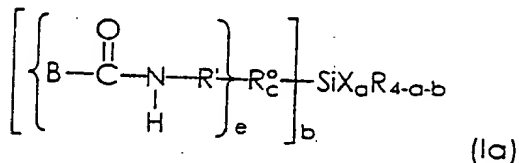
15

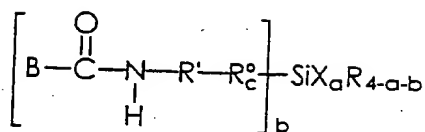
Die Silane der Formel I sind über die Reste B polymerisierbar und über die Reste X hydrolysierbar. Über die hydrolysierbaren Gruppen kann ein anorganisches Netzwerk mit Si-O-Si-Einheiten aufgebaut werden, während durch die Polymerisation der im Rest B enthaltenen Doppelbindung(en) ein organisches Netzwerk aufgebaut wird.

20

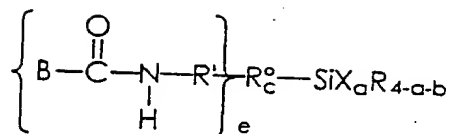
In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Silane sind die Indices b und/oder d und/oder e = 1. Für $d=1$ resultieren Verbindungen der Formel Ia, für $e=1$ der Formel Ib, für $b=1$ der Formel Ic, für $b=e=1$ der Formel Id, für $d=e=1$ der Formel Ie, für $b=d=1$ der Formel If und für $b=d=e=1$ der Formel Ig.

25

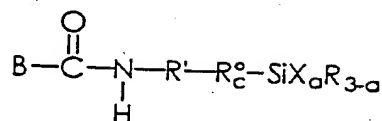




(Ie)



(If)



(Ig)

Die Alkyl-Reste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 15, insbesondere mit 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen und vorzugsweise niedere Alkyl-Reste mit 1 bis 6, besonders bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl. Die Wasserstoff-Atome der Alkyl-Reste können auch durch andere Atome oder Gruppen substituiert sein.

10 Die Alkenyl-Reste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 15, bevorzugt mit 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen und vorzugsweise niedere Alkenyl-Reste mit 2 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, wie z.B. Vinyl, Allyl und 2-Butenyl.

Bevorzugte Aryl-Reste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Die Alkoxy-, Acyloxy-, 15 Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Arylalkyl-, Alkylaryl-, Alkylen- und Alkylenarylen-Reste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Alkyl- und Aryl-Resten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, s- und t-Butoxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, 20 Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Toly.

Die Alkylen-, Arylen, Alkylenarylen- und Arylenalkylen-Reste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Alkyl- und Aryl-Resten ab. Beispiele für bevorzugte Alkylen-Reste sind $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_2\text{H}_4-$, C_3H_6- und $-\text{C}_4\text{H}_8-$.

Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z.B. Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alk-

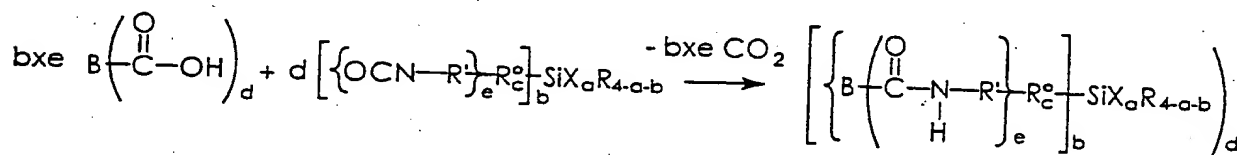
oxycarbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Isocyanato, Nitro, Epoxy, SO_3H oder PO_4H_2 . Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom und insbesondere Chlor bevorzugt. Bevorzugt stellt der Rest X eine fluorierte Alkoxy-Gruppe dar.

Für $a \geq 2$ bzw. $4-a-b = 2$ können die Reste X und R jeweils die selbe oder eine unterschiedliche Bedeutung haben.

- 10 Der Rest B leitet sich ab von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung $\text{B}(\text{COOH})_d$ mit mindestens einer $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung, z.B. mit Vinyl-, Allyl-, Acryl-, und/oder Methacryl-Gruppen, und mit 2 bis 50, vorzugsweise mit 2 bis 30 Kohlenstoff-Atomen. Vorzugsweise leitet sich B ab von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung mit zwei oder mehreren Acrylat- oder Methacrylat-Gruppen.
- 15 Derartige Verbindungen werden im folgenden als (Meth)Acrylate bezeichnet. Falls die Verbindung $\text{B}(\text{COOH})_d$ substituiert ist, können die Substituenten unter den oben genannten Substituenten ausgewählt sein. Der Index d kann Werte von 1 bis 10 einnehmen, wobei Werte von 1 bis 4 bevorzugt sind.
- 20 In weiteren bevorzugten Ausführungsformen leitet sich der Rest B ab von Acrylsäureestern und/oder von Methacrylsäureestern des Trimethylolpropan, des Glycerins, des Pentaerythrit, des Dipentaerythrit, der C_2 - C_4 -Alkandiole, der Polyethylenglycole, der Polypropylenglycole oder des gegebenenfalls substituierten und/oder alkoxylierten Bisphenol A.
- 25 Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind weitere konkrete Beispiele für Reste B in der DE 4416857 C1, Seite 4 bis 18, offenbart. Auf diese Offenbarung wird hier ausdrücklich Bezug genommen. Über seine freien Valenzen ist der Rest B jeweils mit einer Amid-Gruppierung $-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{H})-$ verknüpft, wobei diese Amid-Gruppierungen jeweils an ein Kohlenstoff-Atom des Restes B gebunden sind.
- 30

Die erfindungsgemäßen Silane können z.B. dadurch hergestellt werden, dass man

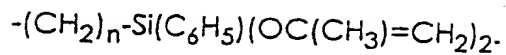
d Mole einer Verbindung $[\{(\text{OCN}-\text{R}')_e \text{R}^\circ_c\}_b \text{SiX}_a \text{R}_{4-a-b}]$ unter decarboxylierenden Bedingungen mit b-e Molen einer Verbindung $\text{B}(\text{COOH})_d$ umgesetzt, wobei die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind. Das allgemeine Reaktionsschema sieht wie folgt aus.



Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise zwischen Raumtemperatur und 60 °C. Niedrigere oder höhere Temperaturen sind aber ebenfalls möglich. Wenn die Edukte bei der Reaktionstemperatur flüssig sind, kann die Umsetzung auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Werden Lösungsmittel verwendet, so sind z.B. THF, Toluol oder Essigester geeignet. Besonders gute Resultate werden erzielt, wenn die eingesetzten Lösungsmittel getrocknet sind. Zur Beschleunigung der Reaktion können auch Katalysatoren eingesetzt werden. Geeignete Katalysatoren sind z.B. tertiäre Amine, wie etwa DABCO (1.4-Diazabicyclo[2.2.2]octan). Wird die Verbindung $[\{(\text{OCN}-\text{R}')_e \text{R}^\circ_c\}_b \text{SiX}_a \text{R}_{4-a-b}]$ im Unterschuss eingesetzt, so weist das resultierende, erfindungsgemäße Silan am Rest B freie Carboxyl-Gruppen auf.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind im Folgenden konkrete Beispiele für Reste $-\text{R}'-\text{R}^\circ-\text{SiX}_a \text{R}_{3-a}$ aufgeführt, wobei n jeweils die Werte 1 bis 10 einnimmt.

- (CH₂)_n-Si(CH₃)₂(OC₂H₅), -(CH₂)_n-Si(CH₃)(OC₂H₅)₂, -(CH₂)_n-Si(OC₂H₅)₃,
- (CH₂)_n-Si(C₂H₅)₂(OCH₃), -(CH₂)_n-Si(C₂H₅)(OCH₃)₂, -(CH₂)_n-Si(OCH₃)₃,
- (CH₂)_n-Si(CH₃)₂(OCH₃), -(CH₂)_n-Si(CH₃)(OCH₃)₂, -(CH₂)_n-Si(C₂H₅)₂(OC₂H₅),
- (CH₂)_n-Si(C₂H₅)(OC₂H₅)₂, -(CH₂)_n-Si(CH₃)(C₂H₅)(OCH₃),
- (CH₂)_n-Si(CH₃)(C₂H₅)(OC₂H₅), -(CH₂)_n-Si(CH₃)(OC₂H₅)(OCH₃),
- (CH₂)_n-Si(C₂H₅)(OC₂H₅)(OCH₃), -(CH₂)_n-Si(OC₂H₅)₂(OCH₃),
- (CH₂)_n-Si(OC₂H₅)(OCH₃)₂, -(CH₂)_n-Si(CH₃)(OC(CH₃)=CH₂)₂,
- (CH₂)_n-Si(C₂H₅)(OC(CH₃)=CH₂)₂, -(CH₂)_n-Si(CH₃)₂(OC(CH₃)=CH₂),
- (CH₂)_n-Si(C₂H₅)₂(OC(CH₃)=CH₂), -(CH₂)_n-Si(OCH₃)(OC(CH₃)=CH₂)₂,
- (CH₂)_n-Si(OC₂H₅)(OC(CH₃)=CH₂)₂, -(CH₂)_n-Si(OCH₃)₂(OC(CH₃)=CH₂),
- (CH₂)_n-Si(OC₂H₅)₂(OC(CH₃)=CH₂), -(CH₂)_n-Si(C₆H₅)(OC₂H₅)₂,
- (CH₂)_n-Si(C₆H₅)(OCH₃)₂, -(CH₂)_n-Si(C₆H₅)(OCH₃)(OC₂H₅),



Die erfindungsgemäßen Silane sind stabile Verbindungen, und können entweder alleine oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren und/oder polymerisierbaren Komponenten zu Kieselsäurepolykondensaten oder zu Kieselsäureheteropolykondensaten verarbeitet werden, deren endgültige Härtung dann durch Polymerisation der C=C-Doppelbindungen erfolgt. Die erfindungsgemäßen Silane können aber auch alleine oder zusammen mit anderen hydrolysierbaren, kondensierbaren und/oder polymerisierbaren Komponenten zu Polymerisaten verarbeitet werden, die durch anschließende hydrolytische Kondensation verfestigt werden können.

Kieselsäure(hetero)polykondensate, die mit organischen Gruppen modifiziert sind, sowie Verfahren zu deren Herstellung (z.B. ausgehend von hydrolytisch kondensierbaren Organosilanen nach dem Sol-Gel-Prozess) sind in großer Zahl bekannt. Derartige Kondensate finden, wie eingangs schon erwähnt, für die verschiedensten Zwecke Verwendung, z.B. als Formmassen, als Lacke für Überzüge, etc. Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Substanzklasse besteht aber auch ein ständiges Bedürfnis nach Modifizierung der bereits bekannten Kondensate, zum einen um dadurch neue Anwendungsgebiete zu erschließen und zum anderen, um deren Eigenschaften für bestimmte Verwendungszwecke noch weiter zu optimieren.

Die erfindungsgemäßen Silane sind im basischen oder sauren Milieu hydrolysierbar und kondensierbar, ohne dass dadurch eine Verknüpfung der C=C-Doppelbindungen erfolgt. Dadurch ist es möglich, die erfindungsgemäßen Silane durch hydrolytische Kondensation in ein anorganisch-organisches Netzwerk einzubauen. Die erfindungsgemäßen Silane enthalten hydrolysierbare Gruppen X, z.B. Alkoxy-Gruppen, so dass damit ein anorganisches Netzwerk mit Si-O-Si-Einheiten aufgebaut werden kann, während die im Rest B enthaltenen C=C-Doppelbindungen unter Aufbau eines organischen Netzwerkes polymerisiert werden können. Dadurch ist es möglich, organisch modifizierte, hydrolysier- und kondensierbare Sila-

ne z.B. in Beschichtungs-, Füll-, Klebe- und Dichtungsmassen, in Formkörpern und Einbettmassen nach dem Stand der Technik durch die erfindungsgemäßen Silane zu ersetzen.

- 5 Zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes werden die erfindungsgemäßen Silane, gegebenenfalls unter Zusatz anderer cokondensierbarer Komponenten hydrolysiert und polykondensiert. Die Polykondensation erfolgt vorzugsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, wie es z.B. in den DE-A1 2758414, 2758415, 3011761, 3826715 und 3835968 beschrieben ist.

- 10 Zum Aufbau des organischen Netzwerkes werden die erfindungsgemäßen Silane, gegebenenfalls unter Zusatz anderer copolymerisierbarer Komponenten, polymerisiert. Die Polymerisation kann z.B. thermisch, photochemisch oder redoxinduziert unter Einsatz von Methoden erfolgen, wie sie z.B. in den DE-A1 3143820, 15 3826715 und 3835968 beschrieben sind. Eine Kombination dieser Methoden ist ebenfalls möglich.

- Als weitere copolymerisierbare Komponenten können Verbindungen zugesetzt werden, die radikalisch und/oder ionisch und/oder kovalent-nucleophil polymerisierbar sind. Radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, sind z.B. solche mit C=C-Doppelbindungen, wie z.B. Acrylate oder Methacrylate, wobei die Polymerisation über die C=C-Doppelbindungen erfolgt. Ionisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, enthalten z.B. Ringsysteme, die kationisch ringöffnend polymerisierbar sind, wie z.B. Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide oder Spiro-Silane, wie sie aus der DE 4125201 C1 bekannt sind. Es können aber auch Verbindungen zugesetzt werden, die sowohl ionisch als auch radikalisch polymerisierbar sind, wie z.B. Methacryloyl-Spiroorthoester. Diese sind radikalisch über die C=C-Doppelbindung und kationisch unter Ringöffnung polymerisierbar. Die Herstellung dieser Systeme ist z.B. im Journal f. prakt. Chemie, Band 30 330, Heft 2, 1988, S. 316-318, beschrieben. Desweiteren können die erfindungsgemäßen Silane in Systemen eingesetzt werden, wie sie z.B. in der DE 4405261 be-

schrieben sind.

Ferner ist es möglich, andere bekannte, Silan-gebundene cyclische Systeme zuzusetzen, die mit einpolymerisiert werden können. Solche Systeme sind z.B. solche, die Epoxide enthalten. Solche Systeme sind bei der Herstellung der Spiro-Silane in der DE 4125201 C1 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Silane stellen hoch reaktive Systeme dar, die zu Poly(hetero)kondensaten führen, die z.B. bei UV-Bestrahlung innerhalb kürzester Zeit zu mechanisch stabilen Überzügen oder Form- bzw. Füllkörpern führen. Die erfindungsgemäßen Silane sind über einfache Additionsreaktionen herstellbar und können durch geeignete Auswahl der Ausgangsverbindungen eine variierbare Anzahl reaktiver Gruppen unterschiedlicher Funktionalität aufweisen.

Bei Anwesenheit von zwei oder mehr C=C-Doppelbindungen im Rest B ist die Ausbildung eines dreidimensionalen, organischen Netzwerkes möglich. Über den Abstand zwischen dem Si-Atom und dem Rest B, d.h. über die Kettenlänge, über die Anwesenheit weiterer funktioneller Gruppen in dieser Kette und über die Struktur dieser Kette (linear oder verzweigt), können die mechanischen Eigenschaften (z.B. Flexibilität) und die physikalisch-chemischen Eigenschaften (z.B. Adsorption, Brechzahl, Haftung etc.) der Poly(hetero)kondensate beeinflusst werden. Durch die Ausbildung eines anorganischen Netzwerkes können je nach Art und Anzahl der hydrolysierbaren Gruppen (z.B. Alkoxy-Gruppen) silicon- oder glasartige Eigenschaften der Poly(hetero)kondensate eingestellt werden.

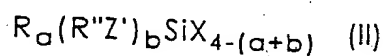
Die erfindungsgemäßen Silane besitzen relativ hohe Molekulargewichte und dementsprechend eine verminderte Flüchtigkeit gegenüber reinen (Meth)Acrylat-Monomeren, so dass die toxische Gefährdung während der Verarbeitung und Applikation geringer ist. Bei der anorganischen und/oder organischen Vernetzung bilden sich Polysiloxane mit nochmals erniedrigter Flüchtigkeit, die damit das Toxizitätsproblem der Acrylatkomponenten völlig beheben.

- Berücksichtigt man dann noch die Variationsmöglichkeiten der cokondensierbaren und copolymerisierbaren Komponenten, so wird offenbar, dass über die erfindungsgemäßen Silane Kieselsäure(hetero)polykondensate zur Verfügung gestellt werden, die in vielfältiger Weise an vorgegebene Einsatzgebiete angepasst werden können, und die deshalb auf allen Gebieten, auf denen bereits bisher Kieselsäure(hetero)polykondensate eingesetzt werden, Verwendung finden können, aber auch neue Verwendungsmöglichkeiten eröffnen, z.B. auf dem Gebiet der Optik, der Elektronik, der Medizin, der Optoelektronik und der Verpackungsmittel für Lebensmittel etc. Insbesondere im Dentalbereich bieten die mit den erfindungsgemäßen Silanen gefertigten Kieselsäure(hetero)polykondensate wegen geringer Schrumpfung, der anorganischen Struktur, des günstigen Abrasionsverhalten und wegen der hohen Molekulargewichte der Monomere bzw. des möglichen Verzichts auf zusätzliche Reaktivmonomere große Vorteile.
- 15 Die erfindungsgemäßen Silane können entweder als solche verwendet werden oder in Zusammensetzungen, die zusätzlich an den Verwendungszweck angepaßte Additive enthalten, z.B. übliche Lackadditive, Lösungsmittel, Füllstoffe, Photoinitiatoren, thermische Initiatoren, Verlaufsmittel und Pigmente. Die erfindungsgemäßen Silane oder die silanhaltigen Zusammensetzungen eignen sich z.B. zur
- 20 Herstellung von Beschichtungs-, Füllstoff- oder Bulkmaterialien, von Klebstoffen und Spritzgussmassen, von Fasern, Partikeln, Folien, Haftvermittlern, von Abformmassen, von dentalen Restaurationsmaterialien und von Einbettmaterialien. Beschichtungen und Formkörper aus den erfindungsgemäßen Silanen haben den Vorteil, daß sie photochemisch strukturierbar sind. Spezielle Anwendungsgebiet
- 25 sind z.B. die Beschichtung von Substraten aus Metall, Kunststoff, Papier, Keramik etc. durch Tauchen, Gießen, Streichen, Spritzen, elektrostatisches Spritzen, Elektrotauchlackierung etc., der Einsatz für optische, optoelektrische oder elektronische Komponenten, die Herstellung von Füllstoffen, die Herstellung von kratzfesten, abriebfesten Korrosionsschutzbeschichtungen, die Herstellung von Formkörpern, z.B.
- 30 durch Spritzguss, Formgießen, Pressen, Rapid-Prototyping oder Extrusion, und die Herstellung von Compositen, z.B. mit Fasern, Füllstoffen oder Geweben.

Neben den erfindungsgemäßen Silanen der Formel (I) können noch weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums, des Bors, des Aluminiums, des Phosphors, des Zinns, des Bleis, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden oder Actiniden eingesetzt werden. Diese Verbindungen können entweder als solche oder bereits in vorkondensierter Form zur Herstellung der Polykondensate herangezogen werden. Bevorzugt ist es, wenn auf der Basis monomerer Verbindungen mindestens 10 Mol-%, insbesondere mindestens 80 Mol-% und speziell mindestens 90 Mol-%, der zu Herstellung der Kieselsäure(hetero)polykondensate herangezogenen Ausgangsmaterialien Silicium-Verbindungen sind.

Ebenso ist es bevorzugt, wenn den Kieselsäure(hetero)polykondensaten auf der Basis monomerer Verbindungen mindestens 1 Mol-%, z.B. 25 bis 100 Mol-%, insbesondere 50 bis 100 Mol-% und speziell 75 bis 100 Mol-%, an einem oder mehreren der erfindungsgemäßen Silane zugrunde liegen.

Unter den von Silanen der allgemeinen Formel (I) verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Silicium-Verbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel (II) besonders bevorzugt,



in der die Reste R, R'', X und Z' gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

25 R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R'' = Alkylen oder Alkenylen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefel-Atome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder NR'₂, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

30 Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinyl-

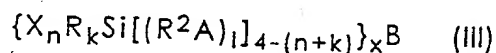
Gruppe,

$a = 0, 1, 2$, oder 3 ,

$b = 0, 1, 2$, oder 3 , mit $a+b = 1, 2$ oder 3 .

5 Solche Silane sind z.B. in der DE 34 07 087 C2 ausführlich beschrieben.

Unter den von Silanen der allgemeinen Formel (II) verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Silicium-Verbindungen, die gegebenenfalls noch eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel (III) ebenfalls bevorzugt,



in der die Reste A, R, R^2 und X gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben.

15 A = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR',
mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für $l = 1$ und A = NHC(O)O oder NHC(O)NR')
20 bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoff-Atomen ableitet, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R^2 = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,

25 X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR'₂, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

n = 1, 2 oder 3,

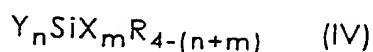
k = 0, 1 oder 2,

l = 0 oder 1,

30 x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn $l = 1$ und A für NHC(O)O oder NHC(O)NR' steht.

Solche Silane sind in der DE 40 11 044 und in der EP 91 105 355 beschrieben.

Unter den von Silanen der allgemeinen Formel (I) verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Silicium-Verbindungen, die gegebenenfalls noch eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel (IV) ebenfalls besonders bevorzugt,



in der die Reste X, Y und R gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder NR'₂, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

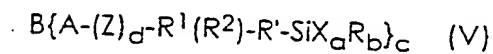
Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält,

n = 1, 2 oder 3,

m = 1, 2 oder 3, mit n+m ≤ 4.

Diese Spiro-Silane sind über die Reste X hydrolysierbar und über die Reste Y polymerisierbar und sie sind in der DE 4125201 C1 ausführlichst beschrieben.

Unter den von Silanen der allgemeinen Formel (I) verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Silicium-Verbindungen, die gegebenenfalls noch eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel (V) ebenfalls besonders bevorzugt,



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

B = ein geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit mindestens einer C=C-Doppelbindung und 4 bis 50 Kohlenstoff-Atomen;

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder NR''₂;

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl;

R' = Alkylen, Arylen, Arylenalkylen oder Alkylenarylen mit jeweils 0 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefel-Atome oder durch Amino-Gruppen unterbrochen sein können;

5 R'' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;

A = O, S oder NH für d = 1 und

Z = CO und

R¹ = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefel-Atome oder durch Amino-Gruppen unterbrochen sein können, und

R² = COOH oder H; oder

10 A = O, S, NH oder COO für d = 1 und

Z = CHR, mit R gleich H, Alkyl, Aryl oder Alkylaryl, und

R¹ = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefel-Atome oder durch Amino-Gruppen unterbrochen sein können, und

20 R² = OH; oder

A = O, S, NH oder COO für d = 0 und

R¹ = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen mit jeweils 1 bis 0 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- und Schwefel-Atome oder durch Amino-Gruppen unterbrochen sein können, und

25 R² = OH; oder

A = S für d = 1 und

30 Z = CO und

R¹ = N und

R² = H;

a = 1, 2 oder 3;

b = 0, 1 oder 2, mit a+b = 3;

35 c = 1, 2, 3 oder 4.

Derartige Silane sind in der DE 44 16 857 C1 beschrieben.

Unter den gegebenenfalls eingesetzten hydrolysierbaren Aluminium-Verbindungen sind diejenigen besonders bevorzugt, die die allgemeine Formel AlR^o_3 aufweisen, in der die Reste R^o , die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus Halogen, Alkoxy, Alkoxycarbonyl und Hydroxy. Hinsichtlich der näheren (bevorzugten) Definitionen dieser Reste kann auf die Ausführungen im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Silanen verwiesen werden. Die soeben genannten Gruppen können auch ganz oder teilweise durch Chelatliganden (z.B. Acetylaceton oder Acetessigsäureester, Essigsäure) ersetzt sein.

10 Besonders bevorzugte Aluminium-Verbindungen sind Aluminiumalkoxide und -halogenide. In diesem Zusammenhang können als konkrete Beispiele genannt werden

15 $Al(OCH_3)_3$, $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(O-n-C_3H_7)_3$, $Al(O-i-C_3H_7)_3$, $Al(OC_4H_9)_3$, $Al(O-i-C_4H_9)_3$,
 $Al(O-s-C_4H_9)_3$, $AlCl_3$, $AlCl(OH)_2$.

Bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen, wie z.B. Aluminium-sek-butylat und Aluminium-isopropylat, werden besonders bevorzugt.

20 Geeignete hydrolysierbare Titan- oder Zirkonium-Verbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel MX_yR_z , in der M Ti oder Zr bedeutet, y eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, insbesondere 2 bis 4, z für 0, 1, 2 oder 3 steht, vorzugsweise für 0, 1 oder 2, und X und R wie im Falle der allgemeinen Formel (I) definiert sind. Dies gilt auch für die bevorzugten Bedeutungen.

25 Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Verbindungen der Formel MX_yR_z um solche, in denen y gleich 4 ist.

Wie im Falle der obigen Al-Verbindungen können auch komplexierte Ti- oder Zr-Verbindungen eingesetzt werden. Zusätzliche bevorzugte Komplexbildner sind hier Acrylsäure und Methacrylsäure, wobei erfindungsgemäße Silane, die Acryl- bzw. Methacryl-Gruppen aufweisen, ebenfalls zur Komplexierung verwendet werden können. In diesem Fall besteht der große Vorteil der erfindungsgemäßen

30

Silane darin, daß zur Komplexierung von Ti- und/oder Zr-Verbindungen keine zusätzlichen Komplexierungsmittel eingesetzt werden müssen.

Konkrete Beispiele für einsetzbare Zr- und Ti-Verbindungen sind die folgenden:

- 5 TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{2-ethylhexoxy})_4$, ZrCl_4 , $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Zr}(\text{2-ethylhexoxy})_4$, ZrOCl_2

Weitere hydrolysierbare Verbindungen, die zur Herstellung der Polyheterokondensate eingesetzt werden können, sind z.B. Bortrihalogenide und Borsäureester, wie

- 10 z.B. BCl_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ und $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Zinntetrahalogenide und Zinntetraalkoxide, wie z.B. SnCl_4 und $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$, und Vanadyl-Verbindungen, wie z.B. VOCl_3 und $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$.

Die erfindungsgemäßen Silane müssen für die Weiterverarbeitung zu den
15 Poly(hetero)kondensaten nicht unbedingt isoliert werden. Es ist auch möglich und bevorzugt, in einem Eintopf-Verfahren, diese Silane zunächst herzustellen und dann - gegebenenfalls nach Zusatz weiterer hydrolysierbarer Verbindungen - hydrolytisch zu kondensieren. Diese Reaktionsführung stellt einen großen Vorteil der erfindungsgemäßen Silane und deren Verarbeitung zu Polykondensaten dar.

- 20 Wie bereits erwähnt, kann die Herstellung der Poly(hetero)kondensate in auf diesem Gebiet üblicher Art und Weise erfolgen. Werden praktisch ausschließlich Silicium-Verbindungen eingesetzt, kann die hydrolytische Kondensation in den meisten Fällen dadurch erfolgen, dass man den zu hydrolysierenden Silicium-Verbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel
25 vorliegen, das erforderliche Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt (vorzugsweise unter Rühren und in Anwesenheit eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators) und dass man die resultierende Mischung daraufhin einige Zeit (ein bis mehrere Stunden) rührt.

30

Bei Anwesenheit reaktiver Verbindungen des Al, Ti oder Zr empfiehlt sich in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers. Unabhängig von der Reaktivität der

anwesenden Verbindungen erfolgt die Hydrolyse in der Regel bei Temperaturen zwischen -20 und 130 °C, vorzugsweise zwischen 0 und 30 °C bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Wie bereits angedeutet, hängt die beste Art und Weise der Wasserzugabe vor allem von der Reaktivität der eingesetzten Ausgangsverbindungen ab. So kann man z.B. die gelösten Ausgangsverbindungen langsam zu einem Überschuss an Wasser tropfen oder man gibt Wasser in einer Portion oder portionsweise den gegebenenfalls gelösten Ausgangsverbindungen zu. Es kann auch nützlich sein, das Wasser nicht als solches zuzugeben, sondern mit Hilfe von wasserhaltigen organischen oder anorganischen Systemen in das Reaktionssystem einzutragen. Als besonders geeignet hat sich in vielen Fällen die Eintragung der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z.B. von Molekularsieben, und von wasserhaltigen, organischen Lösungsmitteln, z.B. von 80 %-igem Ethanol, erwiesen. Die Wasserzugabe kann aber auch über eine chemische Reaktion erfolgen, bei der Wasser im Laufe der Reaktion freigesetzt wird. Beispiele hierfür sind Veresterungen.

Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, kommen neben den niederen aliphatischen Alkoholen (z.B. Ethanol oder i-Propanol) auch Ketone, vorzugsweise niedere Dialkylketone, wie Aceton oder Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether wie Diethylether oder Dibutylether, THF, Amide, Ester, insbesondere Essigsäureethylester, Dimethylformamid, Amine, insbesondere Triethylamin, und deren Gemische in Frage.

Werden Spiro-Silane zur Herstellung der Poly(hetero)kondensate eingesetzt, so wird die Hydrolyse bevorzugt in einem bzgl. der Spiro-Silane basischen Milieu durchgeführt. Dies wird entweder durch ein basisches Lösungsmittel, wie z.B. durch Triethylamin, erzeugt, oder durch Zugabe von basischen Hydrolyse- und Kondensationskatalysatoren, wie z.B. von NH_3 , NaOH, KOH, Methylimidazol, etc.

Die Ausgangsverbindungen müssen nicht notwendigerweise bereits alle zu Beginn der Hydrolyse (Polykondensation) vorhanden sein, sondern in bestimmten Fällen

kann es sich sogar als vorteilhaft erweisen, wenn nur ein Teil dieser Verbindungen zunächst mit Wasser in Kontakt gebracht wird und später die restlichen Verbindungen zugegeben werden.

- 5 Um insbesondere bei Verwendung von von Silicium-Verbindungen verschiedenen hydrolysierbaren Verbindungen Ausfällungen während der Hydrolyse und der Polykondensation so weit wie möglich zu vermeiden, kann die Wasserzugabe in mehreren Stufen, z.B. in drei Stufen, durchgeführt werden. Dabei kann in der ersten Stufe z.B. ein Zehntel bis ein Zwanzigstel der zur Hydrolyse benötigten Wassermenge zugegeben werden. Nach kurzem Rühren kann die Zugabe von einem Fünftel bis zu einem Zehntel der erforderlichen Wassermenge erfolgen und nach
- 10 weiterem kurzen Rühren kann schließlich der Rest zugegeben werden.

- Die Kondensationszeit richtet sich nach den jeweiligen Ausgangskomponenten und deren Mengenanteilen, dem gegebenenfalls verwendeten Katalysator, der
- 15 Reaktionstemperatur, etc. Im allgemeinen erfolgt die Polykondensation bei Normaldruck, sie kann jedoch auch bei erhöhtem oder bei verringertem Druck durchgeführt werden.

- 20 Das so erhaltene Poly(hetero)kondensat kann entweder als solches oder nach teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels weiterverarbeitet werden. In einigen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, in dem nach der Polykondensation erhaltenen Produkt das überschüssige Wasser und das gebildete und gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte Lösungsmittel durch
- 25 ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen, um das Poly(hetero)kondensat zu stabilisieren. Zu diesem Zweck kann die Reaktionsmischung z.B. im Vakuum bei leicht erhöhter Temperatur so weit eingedickt werden, daß sie noch problemlos mit einem anderen Lösungsmittel aufgenommen werden kann.

- 30 Sollen diese Poly(hetero)kondensate als Lacke für die Beschichtung (z.B. von Kunststoffen wie etwa PVC, PC, PMMA, PE, PS etc., von Glas, Papier, Holz, Keramik, Metall usw.) eingesetzt werden, so können diesen spätestens vor der Verwendung

gegebenenfalls noch übliche Lackadditive zugegeben werden, wie z.B. Färbemittel (Pigmente oder Farbstoffe), Füllstoffe, Oxidationsinhibitoren, Flammenschutzmittel, Verlaufsmittel, UV-Absorber, Stabilisatoren oder dergleichen. Auch Zusätze zur Erhöhung der Leitfähigkeit (z.B. Graphit-Pulver, Silber-Pulver etc.) verdienen in diesem Zusammenhang Erwähnung. Im Falle der Verwendung als Formmasse kommt insbesondere die Zugabe von anorganischen und/oder organischen Füllstoffen in Frage, wie z.B. organische und anorganische Partikel, (Glas-)Fasern, Mineralien etc.

- 10 Die endgültige Härtung der Poly(hetero)kondensate erfolgt nach Zugabe geeigneter Initiatoren thermisch, redox-induziert oder photochemisch, wobei auch mehrere Härtungsmechanismen parallel und/oder nacheinander ablaufen können. Dabei werden im Zuge der Polymerisation die C=C-Doppelbindungen verknüpft und es wird das organische Netzwerk aufgebaut. Aufgrund der relativ hohen Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Silane erfahren diese bei der Härtung nur eine geringe Volumenschrumpfung.

- Es ist auch möglich, dem Poly(hetero)kondensat vor der endgültigen Härtung, also vor der Polymerisation weitere ionisch und/oder radikalisch und/oder kovalent-nucleophil copolymerisierbare Komponenten zuzusetzen. Radikalisch copolymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, sind z.B. solche mit C=C-Doppelbindungen, wie etwa Acrylate oder Methacrylate, wobei die Polymerisation über die C=C-Doppelbindungen verläuft. Ionisch copolymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, enthalten z.B. Ringsysteme, die kationisch, ringöffnend polymerisierbar sind, wie etwa Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide oder Spirosilane der allgemeinen Formel IV. Es können aber auch Verbindungen zugesetzt werden, die sowohl kationisch als auch radikalisch polymerisierbar sind, wie z.B. Methacryloyl-Spiroorthoester. Diese sind radikalisch über die C=C-Doppelbindung und kationisch unter Ringöffnung polymerisierbar. Diese Systeme sind z.B. im Journal f. prakt. Chemie, Band 330, Heft 2, 1988, S. 316-318, oder im Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters, Vol. 26, S. 517-520 (1988) beschrieben.

Erfolgt die Härtung des Poly(hetero)kondensates photochemisch, so werden diesem Photoinitiatoren zugesetzt, bei thermischer Härtung thermische Initiatoren und bei redox-induzierter Härtung Starter-Aktivator-Systeme.

- 5 Der Initiator kann in üblichen Mengen zugegeben werden. So kann z.B. einer Mischung, die 30 bis 50 Gew.-% Feststoff (Polykondensat) enthält, Initiatoren in einer Menge von z.B. 0.5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Mischung zugesetzt, werden.
- 10 Werden zur Herstellung der Poly(hetero)kondensate neben den erfindungsgemäßen Silanen weitere Komponenten eingesetzt, die reaktive Doppelbindungen enthalten, wie z.B. Silane gemäß der allgemeinen Formel (III), so kann über diese Doppelbindungen ebenfalls eine Polymerisation ablaufen, die thermisch und/oder photochemisch und/oder redox initiiert sein kann.
- 15 Als Photoinitiatoren können z.B. die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Irgacure 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon/Benzophenon), und andere von Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure-Typ; Darocure 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Iso-propylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin etc.
- 20 Erfolgt die Härtung mit sichtbarem Licht, wie z.B. im Dentalbereich, so kann als Initiator z.B. Campherchionon eingesetzt werden.
- 25 Als thermische Initiatoren kommen insbesondere organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete und bevorzugte Beispiele für thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, t-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril.
- 30 Als Starter/Aktivator-Systeme können hierfür übliche eingesetzt werden, wie z.B. aromatische Amine (z.B. N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-toluidin) als Aktivatoren oder

als Starter z.B. Dibenzoylperoxid, wobei über deren Konzatration bzw. deren Konzentrationsverhältnis die Härungszeit entsprechend dem jeweiligen Anwendungsfall eingestellt werden kann. Weitere Amine sind z.B. der DE 4310733 zu entnehmen.

5

Bei kovalent-nucleophiler Härung werden als Initiatoren z.B. Verbindungen mit mindestens einer Amino-Gruppe zugesetzt. Geeignete Amine sind z.B. der DE 4405261 zu entnehmen.

- 10 Ein mit einem Initiator versehener Lack (Poly(hetero)kondensat) auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane kann dann für Beschichtungen von Substraten eingesetzt werden. Für diese Beschichtung können übliche Beschichtungsverfahren angewendet werden, z.B. Tauchen, Fluten, Gießen, Schleudern, Walzen, Spritzen, Aufstreichen, elektrostatisches Spritzen und Elektrotauchlackierung. Erwähnt werden soll hier noch, dass der Lack nicht notwendigerweise lösungsmittelhaltig sein muss. Insbesondere bei Verwendung von Ausgangssubstanzen (Silanen) mit zwei Alkoxy-Gruppen am Si-Atom kann auch ohne Zusatz von Lösungsmitteln gearbeitet werden.
- 15
- 20 Vor der Härung lässt man vorzugsweise den aufgetragenen Lack abtrocknen. Danach kann er, abhängig von der Art des Initiators, redox-induziert, thermisch oder photochemisch in an sich bekannter Weise gehärtet werden. Selbstverständlich sind auch Kombinationen von Aushärtungsmethoden möglich.
- 25 Erfolgt die Härung des aufgetragenen Lackes durch Bestrahlen kann es sich von Vorteil erweisen, nach der Strahlungshärtung eine thermische Härung durchzuführen, insbesondere um noch vorhandenes Lösungsmittel zu entfernen oder um noch weitere reaktive Gruppen in die Härung miteinzubeziehen.
- 30 Obwohl in den Poly(hetero)kondensaten auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane bereits polymerisierbare Gruppen vorhanden sind, kann es sich in bestimmten Fällen als vorteilhaft erweisen, diesen Kondensaten vor oder bei ihrer Weiter-

- verarbeitung (Härtung) noch weitere Verbindungen (vorzugsweise rein organischer Natur) mit z.B. ungesättigten Gruppen zuzugeben. Bevorzugte Beispiele für derartige Verbindungen sind Acrylsäure und Methacrylsäure sowie davon abgeleitete Verbindungen, insbesondere Ester von vorzugsweise einwertigen Alkoholen (z.B. C₁₋₄-Alkanolen), (Meth)Acrylnitril, Styrol und Mischungen derselben. Im Fall der Verwendung der Poly(hetero)kondensate zur Herstellung von Beschichtungslacken können derartige Verbindungen gleichzeitig als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel wirken.
- 5
- 10 Die Herstellung von Formkörpern bzw. Formmassen aus Poly(hetero)kondensaten auf der Basis der erfindungsgemäßen Silane kann mit jeder auf diesem Gebiet gebräuchlichen Methode erfolgen, z.B. durch Pressen, Spritzguss, Formgießen, Extrusion etc. Auch zur Herstellung von Kompositmaterialien (z.B. mit Glasfaserverstärkung) sind die Poly(hetero)kondensate auf der Basis der erfindungsgemäßen
- 15 Silane geeignet.

- Eine weitere Anwendungsmöglichkeit finden die erfindungsgemäßen Silane bei der Herstellung von hydrolytisch kondensierbaren Polymerisaten. Dazu werden die erfindungsgemäßen Silane alleine oder zusammen mit anderen radikalisch und/oder ionisch und/oder kovalent-nucleophil copolymerisierbaren Komponenten polymerisiert, wobei die endgültige Härtung dann durch hydrolytische Kondensation über die hydrolysierbaren Gruppen der erfindungsgemäßen Silane und eventuell weiterer, hydrolysierbarer Komponenten erfolgt. In diesem Fall wird zuerst durch Polymerisation das organische Netzwerk aufgebaut und dann durch
- 20
- 25 hydrolytische Kondensation das anorganische.

- Die Herstellung der Polymerisate erfolgt durch radikalische und/oder ionische und/oder kovalent-nucleophile Polymerisation einer oder mehrerer C=C-Doppelbindungen-haltiger Verbindungen und gegebenenfalls anderer, radikalisch und/oder ionisch und/oder kovalent-nucleophil polymerisierbarer Verbindungen redox-induziert und/oder durch Einwirken von Wärme und/oder von elektromagnetischer Strahlung, gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrerer Initiato-
- 30

ren und/oder eines Lösungsmittels, und ist dadurch gekennzeichnet, dass, auf der Basis monomerer Verbindungen, 1 bis 100 Molprozent der C=C-Doppelbindungen-haltiger Verbindungen aus den erfindungsgemäßen Silanen der allgemeinen Formel (I) ausgewählt werden.

5

Es ist aber auch möglich, den erfindungsgemäßen Silanen vor der Polymerisation weitere ionisch und/oder radikalisch und/oder kovalent-nucleophil copolymerisierbare Komponenten zuzusetzen. Radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, sind z.B. solche mit C=C-Doppelbindungen, wie etwa Acrylate oder Methacrylate, wobei die Polymerisation über die C=C-Doppelbindungen erfolgt. Ionisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, enthalten z.B. Ringsysteme, die kationisch ringöffnend polymerisierbar sind, wie etwa Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide oder Spiro-Silane der allgemeinen Formel IV. Es können aber auch Verbindungen zugesetzt werden, die sowohl kationisch als auch radikalisch polymerisierbar sind, wie z.B. Methacryloyl-Spiroorthoester. Diese sind radikalisch über die C=C-Doppelbindung und kationisch unter Ringöffnung polymerisierbar. Diese Systeme sind z.B. im Journal f. prakt. Chemie, Band 330, Heft 2, 1988, S. 316-318, oder im Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters, Vol. 26, S. 517-520 (1988) beschrieben.

20

Ferner können den erfindungsgemäßen Silanen vor der Polymerisation weitere hydrolysierbare und polymerisierbare Verbindungen des Siliciums zugesetzt werden, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, die dann mit einpolymerisiert werden. Solche Silicium-Verbindungen leiten sich z.B. von Epoxid-haltigen Silanen ab, sind deshalb kationisch polymerisierbar und werden u.a. für die Herstellung der Spiro-Silane gemäß der DE 4125201 C1 eingesetzt. Diese Systeme sind in der DE 4125201 C1 beschrieben.

25

Es können aber auch Silicium-Verbindungen eingesetzt werden, die sich z.B. von solchen der allgemeinen Formel (III) ableiten und radikalisch polymerisierbar sind. Diese Systeme sind bei der Herstellung der Poly(hetero)kondensate bereits näher

30

beschrieben worden.

Die Polymerisation erfolgt redox-induziert und/oder thermisch und/oder photochemisch nach Zugabe geeigneter Initiatoren. Dabei werden z.B. im Zuge einer
5 radikalischen Polymerisation C=C-Doppelbindungen verknüpft und gegebenenfalls im Zuge einer kationischen Polymerisation Ringe von Spiro-Gruppen und gegebenenfalls weitere radikalisch polymerisierbare Ringe geöffnet. Dadurch wird das organische Netzwerk aufgebaut. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass sich im Laufe dieser Polymerisation das Volumen der Reaktionsmasse nicht
10 oder nur geringfügig ändert. Verantwortlich dafür ist das relativ hohe Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Silane.

Erfolgt die Polymerisation photochemisch, so werden der Reaktionsmasse Photoinitiatoren zugesetzt, erfolgt die Polymerisation thermisch, so werden thermische
15 Initiatoren zugesetzt und bei redox-induzierter Polymerisation Starter/Aktivator-Systeme.

Wurden den erfindungsgemäßen Silanen Komponenten mit Spiro-Gruppen zugesetzt, so kann über diese ebenfalls eine Polymerisation ablaufen, die thermisch
20 oder photochemisch initiiert ist. Als Photoinitiatoren hierfür können z.B. die im Handel erhältlichen eingesetzt werden.

Der Initiator kann in üblichen Mengen zugegeben werden. So kann z.B. einer Mischung, die 30 bis 50 Gew.-% Feststoff enthält, Initiator in einer Menge von z.B. 0.5
25 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Mischung zugesetzt, werden.

Das auf diese Weise erhaltene Polymerisat kann man nun zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes, gegebenenfalls in Anwesenheit weiterer, hydrolytisch
30 kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleite-

ten Vorkondensaten, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, hydrolytisch kondensieren. Die Polymerisate enthalten hydrolysierbare Gruppen X, z.B. Alkoxy-Gruppen, so daß damit ein anorganisches Netzwerk (Si-O-Si-Einheiten) aufgebaut werden kann.

Unter den gegebenenfalls eingesetzten hydrolysierbaren Verbindungen des Siliciums sind solche der allgemeinen Formel (II), gegebenenfalls in vorkondensierter Form, bevorzugt. Diese Systeme wurden bereits bei der Herstellung der Poly(hetero)kondensate ausführlich beschrieben.

Unter den gegebenenfalls eingesetzten hydrolysierbaren Aluminium-Verbindungen sind diejenigen besonders bevorzugt, die die allgemeine Formel AlR°_3 aufweisen, und geeignete hydrolysierbare Titan- oder Zirkonium-Verbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel MX_yR_z . Auch diese Systeme wurden bereits bei der Herstellung der Poly(hetero)kondensate ausführlich abgehandelt.

Weitere hydrolysierbare Verbindungen, die dem Polymerisat zugesetzt werden können, sind z.B. Bortrihalogenide und Borsäureester, wie z.B. BCl_3 , $B(OCH_3)_3$ und $B(OC_2H_5)_3$, Zinntetrahalogenide und Zinntetraalkoxide, wie z.B. $SnCl_4$ und $Sn(OCH_3)_4$, und Vanadyl-Verbindungen, wie z.B. $VOCl_3$ und $VO(OCH_3)_3$.

Auch hier kann, wie bereits erwähnt, die hydrolytische Kondensation in auf diesem Gebiet üblicher Art und Weise erfolgen. Die hydrolytische Kondensation kann in den meisten Fällen dadurch erfolgen, daß man dem zu hydrolysierenden Polymerisat, das entweder als solches oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegt, das erforderliche Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt, vorzugsweise unter Rühren und in Anwesenheit eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators.

Bei Anwesenheit reaktiver Verbindungen von Al, Ti oder Zr empfiehlt sich auch hier

in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers. Unabhängig von der Reaktivität der anwesenden Verbindungen erfolgt die Hydrolyse auch hier in der Regel bei Temperaturen zwischen -20 und 130 °C, vorzugsweise zwischen 0 und 30 °C bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Wie bereits angedeutet, hängt die beste Art und Weise der Zugabe von Wasser vor allem von der Reaktivität der eingesetzten Ausgangsverbindungen ab. So kann man z.B. das gelöste Polymerisat langsam zu einem Überschuß an Wasser tropfen oder man gibt Wasser in einer Portion oder portionsweise dem gegebenenfalls gelösten Polymerisat zu. Es kann auch nützlich sein, das Wasser nicht als solches zuzugeben, sondern mit Hilfe von wasserhaltigen organischen oder anorganischen Systemen in das Reaktionssystem einzutragen.

Mit den erfindungsgemäßen, mehrfach funktionellen Silanen stehen Ausgangsverbindungen zur Verfügung, die die Herstellung von anorganisch-organischen Verbundpolymeren mit den unterschiedlichsten und in weiten Bereichen einstellbaren Eigenschaften bzw. die Modifikation von bestehenden Verbundpolymeren ermöglichen. Der Einsatz solcher Materialien erstreckt sich auf die verschiedensten Zwecke und unter anderem auf die Verwendung als Bulkmaterialien, Komposite, Klebstoffe, Verguss- und Dichtungsmassen, Beschichtungsmaterialien, Haftvermittler und Bindemittel für keramische Partikel (keramische Formgebungsverfahren), zur Herstellung bzw. Primung von Füllstoffen und Fasern, von Schleifscheiben, als Einsatz im Reaktionsextruder und in dentalen Restaurationsmaterialien. Für die organische Polymerisation kommt die photochemisch, die thermisch sowie die chemisch (2-Komponenten, anaerob, Redox, etc.) induzierte Umsetzung in Frage. Die Kombination von Selbsthärtung mit z.B. photoinduzierter bzw. thermischer Härtung ist ebenfalls möglich.

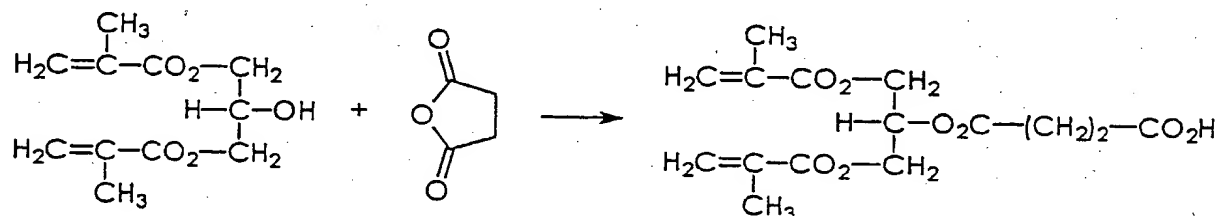
Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Silane z.B. gegenüber Silanen der DE 4011044 C2 liegt in deren ausgezeichneter chemischen und thermischen Stabilität. Die Amid-Gruppe der erfindungsgemäßen Silane ist im Vergleich zur Urethan-Gruppe der Silane der DE 4011044 C2 chemisch und thermisch stabiler.

An Hand eines Ausführungsbeispiels wird die Erfindung näher erläutert.

1. Synthese des Carbonsäure-modifizierten Dimethacrylats

Zunächst wird nach üblichen Methoden gemäß folgendem Reaktionsschema ein

5 Carbonsäure-modifiziertes Dimethacrylat hergestellt.



2. Synthese des erfindungsgemäßen Silans

10 Zur Vorlage von 19.8 g (0.08 mol) 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan und 0.45 g (4.0 mol) Diazabicyclooctan (DABCO) als Katalysator werden unter trockener Atmosphäre 26.2 g (0.08 mol) des Carbonsäure-modifizierten Dimethacrylats (aus 1.) bei 50 °C zugetropft. Die Umsetzung kann über die Abnahme der Isocyanat-Bande ($\nu_{\text{NCO}} = 2273 \text{ cm}^{-1}$) und über die Entstehung und Zunahme der der gebildeten

15 Amid-Gruppe zuzuordnenden Bande im IR-Spektrum verfolgt werden. Nach beendeter Zugabe und weiterem Rühren bei 50 °C zur Vervollständigung der Reaktion wird das gewünschte Produkt nach üblicher Aufarbeitung in Form einer klaren, farblosen Flüssigkeit erhalten.

IR-Daten :

$\nu_{\text{(NH}\leftrightarrow\text{Amid)}}$	$\approx 3324 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{(C=O}\leftrightarrow\text{Amid)}}$	$\approx 1657 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{(C=C}\leftrightarrow\text{Methacrylat)}}$	$\approx 1655 \text{ cm}^{-1}$
$\nu_{\text{(C=O}\leftrightarrow\text{Ester, Methacrylat)}}$	$\approx 1726 \text{ cm}^{-1}$

3. Hydrolyse und Kondensation, Synthese des Polykondensats

25 80 mmol des Produkts aus 2. wird in 80 ml Essigester zur Hydrolyse und Kondensation der Ethoxy-Gruppen mit 8.64 g Wasser (+ Katalysator) versetzt und bei RT gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Nachweis über Wassertitration) kann die nach Aufarbeitung klare Lösung nach Zusatz eines Initiators z.B. zur Beschichtung (mit

anschließender Härtung, d.h. Polymerisation der Methacrylat-Gruppen) von beliebigen Substraten verwendet werden.

4. Hydrolyse und Kondensation, Synthese des Polykondensats

- 5 80 mmol des Produkts aus 2. wird in 80 ml Essigester zur Hydrolyse und Kondensation der Ethoxy-Gruppen mit 8.64 g Wasser (+ Katalysator) versetzt und bei RT gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Nachweis über Wassertitration) und Zugabe von 27 mmol Dodecandioldimethacrylat kann die nach Aufarbeitung klare Lösung nach Zusatz eines Initiators z.B. zur Beschichtung (mit anschließender Härtung, d.h. Polymerisation der Methacrylat-Gruppen) von beliebigen Substraten verwendet werden.

- 10 Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein flüssiges Harz erhalten (Lösungsmittelfreie Applikation ist somit möglich), das nach Zusatz eines Initiators und Härtung (d.h. Polymerisation der Methacrylat-Gruppen) z.B. zur Herstellung von Formkörpern verwendet werden kann.

15 5. Härtung, Polymerisation der Doppelbindungen

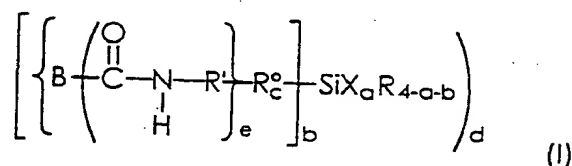
- In 10 g des Harzes aus 4. werden 1 % Lucrin (Photoinitiator) gelöst und in eine Stäbchenform ($2 \times 2 \times 25 \text{ mm}^3$) gegeben. Die Methacrylat-Gruppen werden im Rahmen einer photoinduzierten radikalischen Polymerisation umgesetzt, wobei das Harz aushärtet. Dazu wird beidseitig mit einem Punktstrahler belichtet. Mittels 3-Punktbiegeversuch wird das E-Modul sowie die Bruchfestigkeit der resultierenden Stäbchen bestimmt.

- E-Modul = 2.66 GPa
25 Bruchfestigkeit = 118 MPa

Es resultieren somit ausgezeichnete mechanische Daten, weshalb die erfindungsgemäßen Silane z.B. zur Herstellung von Matrixsystemen für dentale Komposite bestens geeignet sind.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

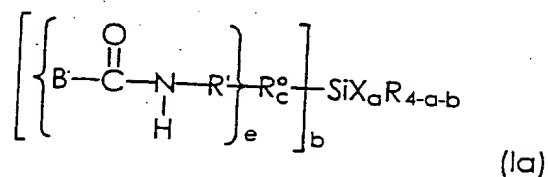
1. Hydrolysierbare und polymerisierbare organisch modifizierte Silane der allgemeinen Formel I



in der die Reste und Indices folgende Bedeutung haben:

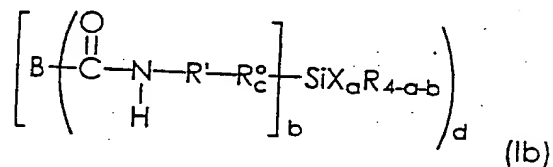
- B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest mit 2 bis 50 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer C=C-Doppelbindung, wobei die -CO-NH-Gruppe an ein Kohlenstoff-Atom des Restes B gebunden ist und B keine Norbornen-, Bicyclo[2.2.2]oct-2-en- oder 7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-2-en-Gruppe enthält;
- R = gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Stickstoff-Atome enthalten können;
- R[°] = gegebenenfalls substituiertes Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylenarylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Stickstoff-Atome enthalten können;
- R' = gegebenenfalls substituiertes Alkylen, Alkenylen, Arylen, Alkylenarylen oder Arylenalkylen mit jeweils 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, wobei diese Reste Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Stickstoff-Atome enthalten können;
- X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder NR''₂, mit R'' gleich Wasserstoff, Alkyl oder Aryl;
- a = 1, 2 oder 3;
- b = 1, 2 oder 3, mit a+b = 2, 3 oder 4;
- c = 0 oder 1;
- d = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10;
- e = 1, 2, 3 oder 4, mit e = 1 für c = 0.

2. Silane nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel Ia,



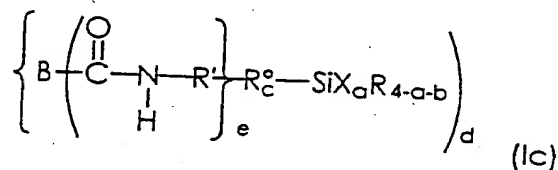
in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

3. Silane nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel Ib,



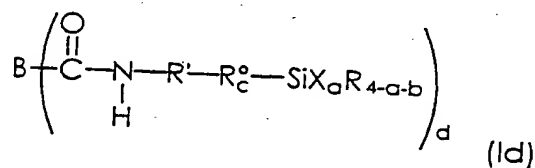
in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

4. Silane nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel Ic,



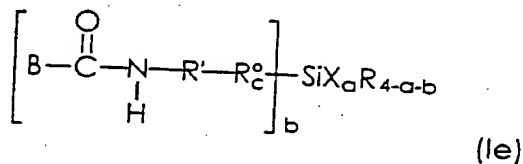
in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

5. Silane nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel Id,



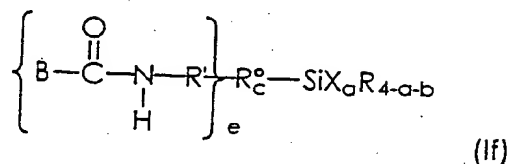
in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

6. Silane nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel Ie,



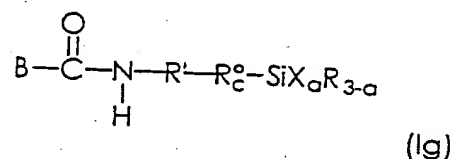
in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

7. Silane nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel If,



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

8. Silane nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die allgemeine Formel Ig,



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

9. Silane nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel I, Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If oder Ig die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

X = (C₁-C₄)-Alkoxy, bevorzugt Methoxy und Ethoxy, oder Halogen, bevorzugt Cl;

R = (C₁-C₄)-Alkyl, bevorzugt Methyl und Ethyl;

R' = (C₁-C₄)-Alkylen, bevorzugt Methylen, Ethylen und Propylen;

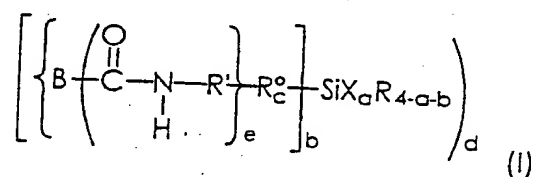
B, R^o, a, b, c, d und e sind wie in Anspruch 1 definiert.

10. Silane nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass B in der allgemeinen Formel I, Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If oder Ig einen substituierten oder unsubstituierten organischen Rest mit einer oder mehreren Acrylat- und/oder Methacrylat-Gruppen darstellt.

11. Silane nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Rest B ableitet von Acrylsäureestern und/oder von Methacrylsäureestern des Trimethylolpropan, des Glycerins, des Pentaerythrit, des Dipentaerythrit, der C₂-C₄-Alkandiole, der Polyethylenglycole, der Polypropylenglycole oder des gegebenenfalls substituierten und/oder alkoxylierten Bisphenol A.

12. Verfahren zur Herstellung der Silane nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man bxe Mole einer Verbindung $B(COOH)_d$ mit d Molen einer Verbindung $[\{OCN-R'\}_e R''_c]_b SiX_a R_{4-a-b}$ unter decarboxylierenden Bedingungen umsetzt, wobei die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

13. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 zur Herstellung von organisch modifizierten Kieselsäurepolykondensaten oder von organisch modifizierten Kieselsäureheteropolykondensaten durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder von Feuchtigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Basis monomerer Verbindungen 1 bis 100 Mol-Prozent der hydrolytisch kondensierbaren Verbindungen aus Silanen der allgemeinen Formel I ausgewählt werden,



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

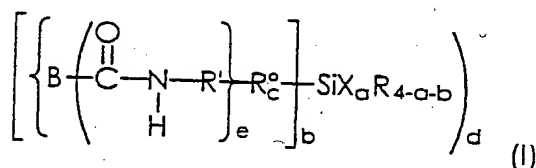
14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen radikalisch und/oder ionisch und/oder kovalent-nucleophil polymerisierbare Verbindungen, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, einsetzt.

15. Verwendung nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Polykondensat einen oder mehrere Initiatoren zusetzt und dass man

das Polykondensat thermisch und/oder photochemisch und/oder redoxinduziert härtet.

16. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Polykondensat vor der Härtung eine oder mehrere radikalisch und/oder ionisch und/oder kovalent-nucleophil polymerisierbare Komponenten zusetzt.

17. Verwendung der Silane nach Anspruch 1 zur Herstellung von Polymerisaten durch radikalische und/oder ionische und/oder kovalent-nucleophile Polymerisation einer oder mehrerer C=C-Doppelbindungen enthaltender Verbindungen und gegebenenfalls anderer radikalisch und/oder ionisch und/oder kovalent-nucleophil polymerisierbarer Verbindungen redoxinduziert und/oder durch Einwirken von Wärme und/oder von elektromagnetischer Strahlung und gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrerer Initiatoren und/oder eines Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Basis monomerer Verbindungen 1 bis 100 Mol-Prozent aus Silanen der Formel I ausgewählt werden,



in der die Reste und Indices wie in Anspruch 1 definiert sind.

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man als kationisch polymerisierbare Verbindungen einen oder mehrere Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Methacryloyl-Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide einsetzt.

19. Verwendung nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass man das Polymerisat, gegebenenfalls in Anwesenheit weiterer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente

aus der Gruppe B, Al, P, Sn, Pb, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Verkondensaten, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, hydrolytisch kondensiert.

20. Verwendung der Silane nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Polykondensaten, von Heteropolykondensaten, von Polymerisaten, von Bulkmaterialien, von Kompositen, von Klebstoffen, von Verguss- und Dichtungsmassen, von Beschichtungsmaterialien, von Beschichtungen, von Schleifmitteln, von Haftvermittlern, von Bindemitteln, von Füllstoffen, von Fasern, von Folien, von (Contact)Linsen und von dentalen Restaurationsmaterialien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/00765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F7/12 C07F7/18 C07F7/10 C08G77/20 C08G77/22
C08F30/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C08G C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 10, 2 September 1996 (1996-09-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 116129, YOSHINAGA, K. ET AL: "Control of polymer layer thickness in coating of monodispersed colloidal silica" XP002139872 abstract & POLYM. POLYM. COMPOS. (1996), 4(3), 163-172 , -/-	2,5-10, 20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 2000

Date of mailing of the international search report

27/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/00765

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 123, no. 26, 25 December 1995 (1995-12-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 354510, ICHIMURA, KUNIHIRO ET AL: "Photoregulation of liquid crystal alignment by photoisomerizable molecular layers" XP002139873 abstract & MOL. CRYST. LIQ. CRYST. SCI. TECHNOL., SECT. A (1995), 267, 381-6 ,	2,5-10, 12
X	US 5 348 771 A (LEE, CHI-LONG ET AL) 20 September 1994 (1994-09-20) examples	2,5-10, 20
X	US 5 332 429 A (MITRA, SUMITA B. ET AL) 26 July 1994 (1994-07-26) the whole document	2,5-10, 20
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 23, 7 June 1993 (1993-06-07) Columbus, Ohio, US; abstract no. 234237, OOTSUKI, TOSHIKI: "Novel silanes as coupling agents and their preparation" XP002139874 abstract & JP 04 346993 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD., JAPAN) 2 December 1992 (1992-12-02)	2,5-10, 20
X	EP 0 136 680 A (UNION CARBIDE CORP., USA) 10 April 1985 (1985-04-10) table 1	2,5-10, 20
X	US 3 773 607 A (MARZOCCHI, ALFRED) 20 November 1973 (1973-11-20) example 9	2,5-10, 20
A	EP 0 525 392 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 3 February 1993 (1993-02-03) the whole document	2,5-12, 20
A	DE 40 11 044 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 10 October 1991 (1991-10-10) cited in the application the whole document	2,5-12, 20

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/00765

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 16 857 C (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 29 June 1995 (1995-06-29) cited in the application the whole document	2, 5-12, 20

ADDITIONAL MATTER

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 1, 3, 4, 13-19

The use of brackets in claims 1, 3 and 4 is such that said claims and claims 13-19 appeared to be unclear to an extent such that a meaningful search was not deemed possible according to PCT Article 6. For this reason, the search was directed to those claims that can be considered to be clear, i.e. claims 2, 5-12, 20.

In its initial stage, the search revealed a very large number of documents, which were prejudicial as to novelty. This number was so large that it was impossible to ascertain which possible type of protection could be legally sought for the entirety of patent claims (PCT Article 6). For this reason, a meaningful search for the entire scope of patent claims seems impossible. The search was therefore limited to compounds according to formulae Ia-g, wherein group $-(CH_2)_n-Si$ represents radical $-R'-R^o-Si$ (see page 7, line 8, page 8, line 1) and to their utilization according to claim 20.

The applicant's attention is drawn to the fact that patent claims, or parts of patent claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective whether or not the patent claims are amended following receipt of the International Search Report (PCT Art. 19) or whether or not the applicant files new patent claims during any PCT Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/00765

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5348771	A	20-09-1994	DE 69403180 D DE 69403180 T EP 0654510 A JP 7188581 A	19-06-1997 13-11-1997 24-05-1995 25-07-1995
US 5332429	A	26-07-1994	US 5453456 A US 5552485 A US 5670258 A AU 670913 B AU 2160892 A AU 683600 B AU 5464696 A BR 9206070 A CA 2110265 A DE 69218202 D DE 69218202 T EP 0588950 A HK 1007732 A JP 6508337 T MX 9202564 A NO 934304 A WO 9221632 A ZA 9203911 A	26-09-1995 03-09-1996 23-09-1997 08-08-1996 08-01-1993 13-11-1997 01-08-1996 15-11-1994 10-12-1992 17-04-1997 16-10-1997 30-03-1994 23-04-1999 22-09-1994 01-05-1993 31-01-1994 10-12-1992 24-02-1993
JP 4346993	A	02-12-1992	NONE	
EP 0136680	A	10-04-1985	US 4584138 A AU 3362784 A BR 8404928 A CA 1247633 A DE 3481770 D JP 1703349 C JP 3041474 B JP 60092295 A US 4668716 A	22-04-1986 18-04-1985 20-08-1985 27-12-1988 03-05-1990 14-10-1992 24-06-1991 23-05-1985 26-05-1987
US 3773607	A	20-11-1973	NONE	
EP 525392	A	03-02-1993	DE 4125201 C AT 141607 T DE 59206939 D DK 525392 T JP 5222199 A US 5414093 A	01-10-1992 15-09-1996 26-09-1996 09-09-1996 31-08-1993 09-05-1995
DE 4011044	A	10-10-1991	DE 59109172 D EP 0450624 A EP 0451709 A US 5532398 A US 5399738 A US 5233006 A	13-01-2000 09-10-1991 16-10-1991 02-07-1996 21-03-1995 03-08-1993
DE 4416857	C	29-06-1995	EP 0682033 A US 5717125 A	15-11-1995 10-02-1998